

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-281465  
(43) Date of publication of application : 27.10.1995

(51) Int. Cl.

G03B 5/05  
G03B 5/05

(21) Application number : 05-071893  
(22) Date of filing : 11.04.1994

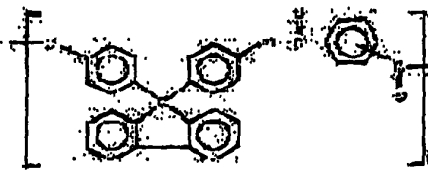
(71) Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
(72) Inventor : YUKOTA SABURO

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

### (57) Abstract.

**PURPOSE:** To maintain durability, to prevent the occurrence of image defects at the time of repetitive use and to ensure stable electrical characteristics by using polyarylate resin in combination with a cresol compd.

**CONSTITUTION:** When a photosensitive layer contg. a photoconductive material and a binding resin is formed on an electric conductive substrate to obtain an electrophotographic photoreceptor, polyarylate resin having structural units represented by formula I is incorporated into the bonding resin in the photosensitive layer and a cresol compd. having a structural unit represented by formula II is incorporated into the photosensitive layer. In the formula I, halogen, an aliphatic group which may have a substituent or a carbocyclic group which may have a substituent may be substd. for H on each arom. group and (n) is an integer of 10-1,000. In the formula II, each of R1 and R2 is H, an aliphatic group which may have a substituent or a carbonylin group which may have a substituent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-281456

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(5) Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 0 3 G 5/05

識別記号  
1 0 1  
1 0 4 B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 式)

(21) 出願番号

特願平8-71993

(22) 出願日

平成6年(1994)4月11日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番60号

(72) 発明者 横田 三郎

埼玉県岩槻市加倉4-25-26

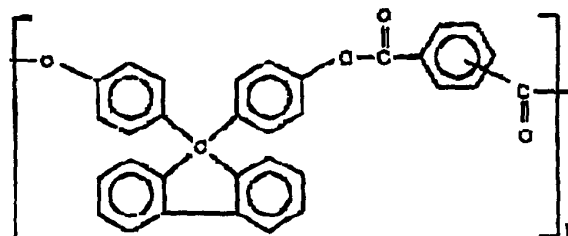
(74) 代理人 井理上 尚橋 勝利

(34) 【発明の名称】 電子写真用感光体

(57) 【要約】

【構成】 導電性支持体上に、光導電性物質、一般式

(1)  
【化1】



(芳香環上の水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい脂肪族基、置換基を有していてもよい炭素環基で置換されていてもよく、 $n$  : 10 ~ 1000 の間の整数) で表わされる繰返単位を有するポリアリレート、及びクレゾール系化合物を含有する感光層を有する電子

写真用感光体。

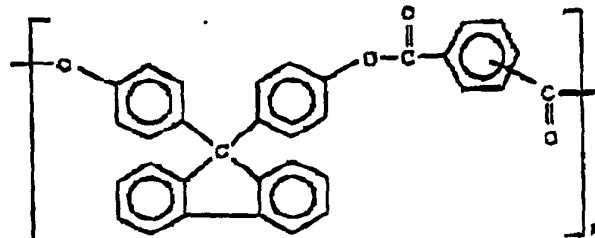
【効果】 耐久性に優れ、繰り返し使用時の画像欠陥の出現がなく、電気的特性に安定な電子写真用感光体を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、光導電性物質及び粘着樹脂を含有する感光層を設けて成る電子写真用感光体

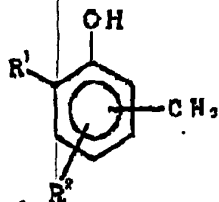
において、感光層の粘着樹脂が一般式(1)

【化1】



(式中、芳香環上の水素原子は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい脂肪族基、置換基を有していてもよい炭素環基で置換されていてもよく、nは100~1000の間の整数を要す。)で表わされる構造単位を有するポリアリレートを含有し、かつ、感光層中に一般式

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族基、或いは置換基を有していてもよい炭素環基を表す。)で表わされる構造単位を分子内に有するクレゾール系化合物を含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項2】 クレゾール系化合物が、2,6-ジ-tert-ブチル-4-クレゾールである請求項1記載の電子写真用感光体。

【請求項3】 クレゾール系化合物の使用割合が、粘着樹脂の1~10重量%の範囲にある請求項1又は2記載の電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用感光体に関し、詳しくは特定の構造を有するポリアリレート樹脂を用いた耐久性に優れた電子写真用感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に塗布方式によって形成される電子写真用感光体の感光層に用いるバインダーとしては、疎水性で、電気絶縁性のフィルム形成可能な樹脂を用いることが好ましいとされている。

【0003】 しかしながら、従来用いられてきた樹脂では、機械的強度及び電子写真特性の両面で十分要求特性を満足できる感光層が得られておらず、更に優れた特性の電子写真用感光体を実現するため、改良が強く望まれてきた。

が大きく、また機械的強度が優れているため、従来より電子写真用感光体の感光層の粘着樹脂として検討されてきた。例えば、特開昭58-135844号公報には、商品名「U-ポリマー」として市販されている特定の構造のポリアリレート粘着樹脂として用いる技術が開示されている。しかしながら、U-ポリマーは、機械的強度が比較的優れているものの、溶剤に溶解した際にゲル化を生じ易い等、塗料としての安定性が悪く、また、得られた感光層においても、繰返し時の電気的特性が不安定で、実用化するためには十分なものであった。

【0005】 これらの点を改善する方法として、本発明者らは、特開平5-287801号公報において、特定の構造を持つポリアリレートを用いることにより、従来の電子写真用感光体の機械的、電気的特性が改善され、更に塗料としての安定性にも優れた、実用上より好ましい電子写真用感光体を実現できる技術を開示した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、該ポリアリレート樹脂を用いた電子写真用感光体は、機械的強度に優れ、感光層の厚みが少ないために、感光体の表面層に含まれる電荷輸送物質或いは電荷発生物質が、電子写真プロセスにおいて必然的に生じるオゾン、窒素化合物等による化学的影響を長期に亘り受け続けることになり、その結果、繰返しして使用した際の像歪れ等の画像欠陥や、残留電位の上昇等が生じ易くなることが明らかになった。

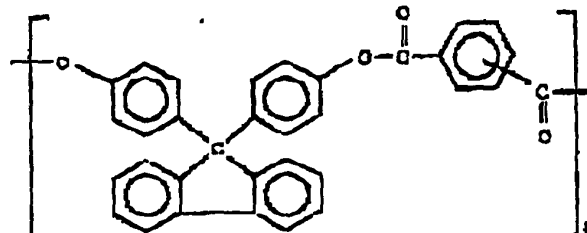
【0007】 本発明が解決しようとする課題は、特定の構造のポリアリレートを用いた感光層を有する電子写真用感光体において、耐久性を維持しつつ、繰返し使用時の画像欠陥の出現がなく、安定した電気的特性を有する電子写真用感光体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、特定の構造のポリアリレート樹脂の実用化に付いて綿密な検討を行った結果、該ポリアリレート樹脂にクレゾール系化合物を併用することにより、極めて好適な特性の電子写真用感光体を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

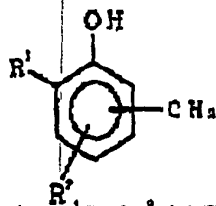
【0009】 即ち、本発明は、上記課題を解決するために、導電性支持体上に、光導電性物質及び粘着樹脂を合

有する感光層を設けて成る電子写真用感光体において、  
感光層の結着樹脂が一般式(1)



【0011】(式中、芳香環上の水素原子は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい脂肪族基、置換基を有していてもよい炭素環系で置換されていてもよく、nは10~1000の間の整数を表わす。)で表わされる構造単位を有するポリアリレートを含有し、かつ、感光層中に一般式(11)

【0012】  
【化4】



【0013】(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族基、或いは置換基を有していてもよい炭素環系を表わす。)で表わされる構造単位を分子内に有するクレゾール系化合物を含有することを特徴とする電子写真用感光体を提供する。

【0014】本発明で使用する上記一般式(1)で表わされるポリアリレートは、市販品として入手可能であり、例えば、イソノヴァ社製の「ISARYL25S」等が挙げられる。

【0015】本発明で使用する上記一般式(11)で表わされるクレゾール系化合物としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-m-クレゾール、2, 4-ジ-tert-ブチル-o-クレゾール、2, 4-ジ-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、4, 4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、4, 4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-6-tert-ブチルフェニル)ブタン等が挙げられ、これらの中でも、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが特に好適である。

【0016】感光層の結着樹脂としては、一般式(1)で表わされるポリアリレートが用いられるが、必要に応じて他の樹脂を適当な割合で混合して用いることもできる。

【0017】必要に応じて混合して用いる樹脂としては、電気絶縁性のフィルム形成可能な高分子重合体が好ましい。このような高分子重合体としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルフォルマール、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、フェノール樹脂、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、塩化ビニリデン系ポリマーラテックス、ポリウレタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの高分子重合体は、本発明で使用する上記一般式(1)で表わされるポリアリレート樹脂と併用する際に、単独で併用することもでき、2種類以上を混合して併用することもできる。

【0018】なお、クレゾール系化合物は、上記結着樹脂に対し、1~10重量%の割合で添加されることが好ましい。

【0019】本発明においては、感光層の構造は様々な形態を取ることができる。その例を図1~4に示した。

【0020】図1の電子写真用感光体は、電荷発生材料を結着樹脂に分散させてなる感光層を設けたものである。図2は電荷発生材料と電荷輸送材料を結着樹脂に分散させてなる感光層を設けたものである。図3及び図4は電荷発生材料を主体とする電荷発生層と電荷輸送材料を主体とする電荷輸送層を積層した感光層を設けたものである。これらの感光層の膜厚は5~50μmの範囲が好ましい。

【0021】また、感光層が2つ以上の層からなる積層型電子写真用感光体においては、少なくとも最上層が本発明の構成要件を満たすように設計することにより、本発明の効果が得られる。

【0022】本発明の電子写真用感光体に用いられる導電性支持体としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、スズ、クロム、ニッケル、モリブデン、バナ

ジウム、インジウム、金、白金等の金属又は合金を用いた金属板、金属ドラム、金属ベルト、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属又は合金を塗布、蒸着、あるいはラミネートした紙、プラスチックフィルム、ベルト等が挙げられる。

【0023】感光層に用いられる電荷発生材料としては、例えば、アゾ系顔料、キノン系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ピスベンゾイミダゾール系顔料、フタロシアン系顔料、キナクリドン系顔料、キノリン系顔料、レーキ顔料、アゾレキ顔料、アントラキノ系顔料、オキサジン系顔料、ジオキサジン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、アズレニウム染料、スクウェアリウム染料、ピリリウム系染料、トリアリルメタン染料、キサンテン染料、テアジン染料、シアニン系染料等の種々の有機顔料、染料や、更にアモルファスシリコン、アモルファスセレン、テルル、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、硫化アンチモン、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の無機材料を挙げることができる。

【0024】これらの材料は結着樹脂に分散され塗布されるか、積層した感光層の場合の最上層以外の層として形成する場合には、真空蒸着、スパッタリング、CVD法等の手段により成膜されて、感光層に使用することができる。

【0025】電荷発生物質はここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0026】また、電荷輸送物質としては一般に電子を輸送する物質と正孔を輸送する物質の2種類に分類されるが、本発明の電子写真用感光体には両者とも使用することができる。

【0027】電荷輸送物質としては、例えば、クロロニル、プロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 3, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 6, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、9-ジシアノメチレン-2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、9-ジシアノメチレン-2, 4, 6, 7-テトラニトロフルオレノン、2, 4, 6, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 6-トリニトロチオキサントン、アトラニトロカルバゾールクロラル、2, 3-ジクロロ-6, 6-ジシアノベンゾキノン、2, 4, 7-トリニトロ-9, 10-フェナントレンキノン、アトラクロロ無水フタール酸、ジフェノキノン誘導体等の有機化合物や、アモルファスシリコン、アモルファスセレン、テルル、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、硫化アンチモン、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の無機材料が挙げられる。

【0028】正孔輸送物質としては、低分子化合物では、例えば、ピレン、N-エチルカルバゾール、N-イ

ソプロピルカルバゾール、N-フェニルカルバゾール、あるいはN-メチル-2-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N, N-ジフェニルヒドラジノ-9-メチリデン-9-エチルカルバゾール、p-N, N-ジメチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、p-N, N-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、p-N, N-ジフェニルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、等のヒドラゾン類、2, 6-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン類、トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン等が挙げられる。また、高分子化合物としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアンスフセン、ポリビニルアクリジン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂、トリフェニルメタンポリマー、ポリシラン等が挙げられる。

【0029】電荷輸送物質は、ここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0030】また、これらの電荷輸送剤とともに可塑剤、増感剤、界面改質剤等の添加剤を使用することもできる。

【0031】可塑剤としては、例えば、ビフェニル、塩化ビフェニル、タフェニル、ジブチルフタレート、ジエチレングリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル有機酸、メチルナフタレン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ポリプロピレン、ポリスチレン、各種フルオロ炭化水素等が挙げられる。

【0032】増感剤としては、例えば、クロラニル、テトラシアノエチレン、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、メロシアニン染料、ピリリウム染料、チアドリリウム染料等が挙げられる。

【0033】表面改質剤としては、例えば、シリコンオイル、フッ素樹脂等が挙げられる。

【0034】更に本発明においては、導電性支持体と感光層との接着性を向上させたり、支持体から感光層への自由電荷の流入を阻止するため、導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて中間層を設けることもできる。これらの層に用いられる材料としては、前記感光層の結着樹脂に用いられる高分子化合物の他、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン等が挙げられる。この接着剤層あるいはバリア層は上記材料を導電性支持

【0048】（比較例１）実施例１において、クレゾール、五水合銅を出しなかった以外は、実施例１と同様にし

【0049】（比較例2）実施例1において、電荷輸送層形成用の塗料を構成するポリアリレート樹脂「ISARYL 25S」に代えてポリカーボネート樹脂（商品名「ユーピロンZ-200」三菱ガス化学社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真用感光体を得た。

【0050】（比較例3）実施例1において、電荷輸送層形成用の塗料を構成するポリアリレート樹脂「ISARYL 25S」に代えて一般的なポリアリレート樹脂（商品名「ユーポリマーU100」ユニチカ社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真用感光体を得た。

【0051】（評価）各実施例及び各比較例で得たドラ

ム状電子写真用感光体について、市販のレーザープリンター（商品名「LBP-R11」キャノン社製）を用いて耐刷性を評価した。

【0052】試験方法は、レーザープリンターのEPカートリッジに、試作した電子写真用感光体を装着し、トナーを補給しながら連続印刷を行い、画像状態の評価を行うと共に、初期の感光層の膜厚と耐刷試験後の感光層の膜厚を測定し、その差分から摩耗量を求めることによって行った。

【0053】表1に、初期及び3万枚の印字試験後の評価結果を一覧表にして示した。

【0054】

【表1】

感光体	初期画像	3万枚印刷後の画像	摩耗量
実施例1	高品質	初期画像から殆ど変化なし	3 $\mu$ m
実施例2	同上	軽微な濃度低下	2 $\mu$ m
実施例3	同上	初期画像から殆ど変化なし	3 $\mu$ m
比較例1	同上	濃度低下、印字画像が周方向に滲む	2 $\mu$ m
比較例2	同上	筋状画像抜け、地汚れ発生	6 $\mu$ m
比較例3	地汚れ有り	地汚れ劣化、黒点発生	4 $\mu$ m

【0055】上表から明らかなように、クレゾール系化合物を樹脂に対して10重量%添加した実施例1及び3の電子写真用感光体は添加していない比較例1の電子写真用感光体に比べ、感光層の摩耗量に若干の増加が見られるが、画像特性は印字試験後も初期と殆ど変わらず、優れた耐刷性を示した。また、クレゾール化合物の添加量を1重量%とした実施例2の電子写真用感光体は、摩耗量の値は比較例1と殆ど同一であるが、画像特性の変化は若干の印字濃度低下だけに留まり、充分実用的な特性であった。

【0056】一方、クレゾール化合物を添加していない比較例1の電子写真用感光体は、本発明のポリアリレート樹脂を用いているため摩耗性に優れているが、3万枚印字試験後の画像には周方向に像が滲む、いわゆる像流れ現象が見られた。

【0057】また、クレゾール化合物を添加しても、電子写真用感光体用として一般的なポリカーボネート樹脂を用いた、比較例2の電子写真用感光体は摩耗特性に劣り、そのため3万枚印字試験後の画像には、感光層の摩滅による欠陥が顕著に発現した。

【0058】また、同じく従来より公知な汎用のポリアリレート樹脂を用いた比較例3の電子写真用感光体は摩

耗量に若干の向上は見られるが、初期から帯電能が劣り、それが原因で画像に地汚れが見られ、耐刷試験によりその傾向が一層顕著となった。

【0059】これらの結果から明らかなように、本発明のポリアリレート樹脂とクレゾール系化合物の組み合わせには、顕著な耐刷特性の向上が見られることが明らかであり、また実施例1及び2の結果からみて、クレゾール系化合物の最適な添加量は樹脂に対して1～10重量%の範囲内にあることが理解できる。

【0060】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体の上に一般式（I）で表わされるポリアリレート樹脂及び一般式（II）で表わされるクレゾール系化合物を含有させることにより、電子写真装置での繰り返し使用に好適な耐久性と安定性を兼ね備えたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真用感光体の層構成の一例を示す模式断面図である。

【図2】本発明の電子写真用感光体の層構成の一例を示す模式断面図である。

【図3】本発明の電子写真用感光体の層構成の一例を示

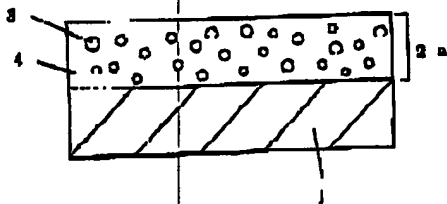
【図4】 本発明の電子写真用感光体の層構成の一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

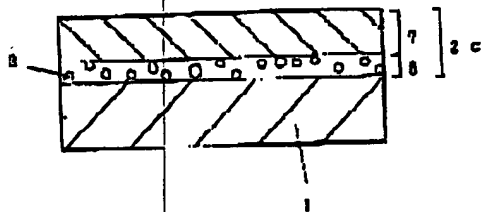
- 1 導電性支持体
- 2 a 感光層
- 2 b 感光層
- 2 c 感光層

- 2 d 感光層
- 3 電荷発生物質
- 4 バインダー
- 5 電荷輸送物質
- 6 電荷発生層
- 7 電荷輸送層

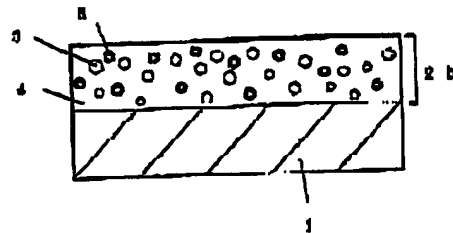
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

